

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 49-5473

⑫ 公開日 昭49.(1974) 1-16

⑬ 特願昭 47-45663

⑭ 出願日 昭47.(1972) 5-8

審査請求 未請求 (全7頁)

府内整理番号

⑮ 日本分類

6363 37

250H501,22

6363 37

250H502,24

6779 45

260E 111



特 許 願

昭和47年 5月 8日

特許庁長官 井 土 武 久 敬

発明の名稱

発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法

2. 発明者

姓 名 富 沢 喬 (他1名)
住所 東京都中野区立石1丁目416番地B-1A-303号

氏名 富沢 喬 (他1名)

3. 特許出願人

郵便番号 630
住所 東京都中野区立石1丁目25番地
名 市 順化化成工業株式会社
代表者 拓木 正造

4. 附付書類の目録

- (1) 明細書 (副本) 1通
(2) 明細書 1通
47 045603



方式 ⑥

明 細 書

1. 発明の名稱

発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法

2. 特許請求の範囲

M.I.値が0.3乃至1.0、密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂を架橋せしめる架橋剤と、前記樹脂に対しても3.0乃至1.0重量%のステレン系单量体と、該单量体を重合せしめる触媒とを加えて前記樹脂の架橋及び前記单量体の重合を行わしめ、次いで得られた前記单量体の重合により生成したポリスチレン樹脂を含有する予め架橋されたポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに溶解せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめることを特徴とする発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法に関するものであり、更に詳しくは発泡性ポリエチレン樹脂粒子を加熱して予備発泡粒子と

なし、該発泡粒子を閉鎖し得るが密閉し得ない型窓内に充填し、更に加熱することにより任意の成形体を得る限り、高活性に予備発泡することできる、成形性の強めて優れた、及び剛性に富む成形体となし得る発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法に関するものである。

高活性に予備発泡することのできる発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得ようとするには、ポリエチレン樹脂粒子中に易揮発性脂肪族炭化水素からなる発泡剤、例えばエーベンタン、1,00-エーベンタン、エーベンタン、1,10-エーベンタン、ジクロロジフルオロメタン等を含ませることが必要である。しかしながらポリエチレン樹脂はガス透過程が大きいため、かかる発泡剤を前記粒子中に含ませた直後は高活性に発泡せしめることができるが、製造直後の粒子は気泡の状態が極めて不安定であるので一定期間放置することを必要とし、この放置している間に、助記発泡剤が散逸し、放置期間終了時では散逸のものしか得られない欠点があつた。したがつて発泡性ポリスチレン樹脂粒子を製造す

る際に用いられる、例えば水性媒質中にポリスチレン樹脂粒子を懸濁せしめ、これに少量の前記粒子を溶解せしめる溶剤と発泡剤とを加えて前記粒子中に発泡剤を含浸せしめる方法、及び押出装置内でポリスチレン樹脂粒子と発泡剤とを接触混ぜた後、樹状体に押出し區間に冷却すると共に切断する方法、等の種々の方法を単に採用することができるのである。従りにかかる方法が採用しえたとしても可塑化された温度における、即ち発泡時ににおける粘弹性がポリスチレン樹脂に比較して極めて決いため成形条件が厳しく好適な成形体を得ることが困難である。

発泡性ポリエチレン樹脂粒子中に含まれている易揮発性脂肪族炭化水素からなる発泡剤の散逸を防止する、及び発泡時における粘弹性を調節する手段として、ポリエチレン樹脂を架橋する方法が提案されている。即ち発泡剤を種々の手段を経て含有せしめた後、発泡剤が散逸しない間に放射線を照射して架橋せしめる方法、及び特公昭45-32622号公報に示されている発泡剤の含浸

特開昭49-5473(2)
と架橋とを順序按中で同時にを行う方法等が公知である。前者の方法によれば短時間で架橋することができるが、設備費に莫大な費用を要し、したがつて得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子が高価格になり経済的にはましくない。後者の方法においては、架橋と含浸とを同時にを行うものであるから、当然発泡剤の含浸が架橋温度で行われる因縁上、発泡剤として常時気状を呈するローブロパン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン等を使用する場合、圧力が異常に上昇し、この様な圧力下で架橋、含浸を行うと架橋が完全に完結する前に、前記圧力によりポリエチレン樹脂粒子が偏平状態となり好適な発泡性ポリエチレン樹脂粒子を提供することができず、及びかかる圧力の下で行なうには高圧高圧容器を必要とする欠点があつた。

更に特公昭45-32623号公報による方法も提案されている。この方法によればポリエチレン樹脂粒子中にポリスチレン樹脂が均一に含まれたものとされていて、発泡剤の散逸を防止する

及びある触感剛性に改善された成形体を得ることのできる効果を有するものであるが、ポリエチレン樹脂の架橋とステレン単量体の直合と発泡剤の含浸とを同時に行なうため、発泡剤により粘度低下を来たし、これがため直合時間に長時間を要し、これを防ぐにはポリエチレン樹脂粒子に対するステレン単量体の使用量が20重量%以下に制限され、またステレン単量体の直合が高圧下で行なわれるため、ポリエチレン樹脂粒子中のポリスチレン樹脂は低圧直合のものを多く含む。そのため加熱して予備発泡粒子のなした際、予備発泡粒子の気泡が不均一になつたり、二次発泡力が劣るため成形性の優れたものが得られない、及び剛性に優れた成形体が得られない欠点がある。さらに常温常圧で気体状のローブロパン、ローブタン、ジクロロジフルオロメタン等の発泡剤を使用するとき、反応系が高圧力となり、高圧オートクレーブを必要とし、経済的ではない等の欠点があつた。

以上上の種々の欠点に鑑み本発明者等は、発泡剤の散逸を防止し従来の発泡性ポリスチレン樹脂粒

子と同等ないしはそれに近い発泡倍率を得ることのできる、及び極めて優れた成形性を有する、且つポリエチレン樹脂専有の性質を粗音せず剛性的に優れた発泡性ポリエチレン樹脂粒子を製造する方法について試験研究せる結果、特定のポリエチレン樹脂粒子中に、該粒子の重量に対して30乃至100重量%のポリスチレン樹脂を分散含有せしめることにより、従来の欠点を一举に解消することができることを知見し本発明を完成したのである。即ち本発明は、M.I. 値が0.3乃至1.0、密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂を溶解せしめる溶解剤と、前記樹脂に対して30乃至100重量%のステレン単量体と、該単量体を直合せしめる触媒とを加えて前記樹脂の架橋及び前記単量体の直合を行わしめ、次いで得られた前記単量体の直合により生成したポリスチレン樹脂を含有する予め架橋されたポリエチレン樹脂粒子に、該樹脂粒子を溶解しないか又は僅かに膨潤せしめるにすぎない発泡剤を含浸せしめることを特徴とする発泡性ポ

リエチレン樹脂粒子を製造する方法、を特許とするものである。

本発明方法におけるポリエチレン樹脂としては、エチレンの単純直合体、エチレンを主として含む共直合体、例えばエチレンと酢酸ビニルの共直合体、エチレンと塩化ビニルの共直合体、エチレンとメチルメタアクリレートと共直合体等の球状又はペレグリット状等の粒子形のものが挙げられる。特に本発明方法では上記ポリエチレン樹脂としては、M_wI値が0.3乃至1.0の範囲内にあり、密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のものに限定される。即ち密度が0.93以上及び軟化温度が85℃以上のポリエチレン樹脂粒子にはステレン系単量体が速やかに吸収されず均一にポリスチレン樹脂を含んだポリエチレン樹脂粒子を得ることができない。又M_wI値が1.0以上のものはかりに均一にポリスチレン樹脂を含み且つ発泡剤を充分に含浸させたものであっても、発泡剤の保持力が弱い上加熱しても所期の発泡倍数を示すものが得られないが、M_wI値が0.3乃至1.0の範囲内のポリエ

樹脂に溶解させて、ポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめるか、又はステレン系単量体に溶解させて、ステレン系単量体と共にポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめる。

本発明方法においてはステレン系単量体が用いられる。用いるステレン系単量体としては、ステレン単量体又はステレンを主成分とするステレン単量体と共直合可能な単量体との混合物、例えばステレン単量体とβ-メチルステレン、アクリロニトリル、メチルメタアクリレート、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジビニルベンゼン等の単量体との混合物が用いられる。

しかして上記ステレン系単量体の使用量は、ポリエチレン樹脂粒子の重量に対して3.0乃至1.0重量%である。

本発明方法ではステレン系単量体をポリエチレン樹脂粒子に対して上記範囲内で使用することを1つの特徴としている。即ちポリエチレン樹脂のみで構成された発泡ポリエチレン樹脂成形体は、軟性に富みすぎて重合物の包装資材としては適さ

特開昭49-5473(3)
テレン樹脂粒子を使用することにより、発泡剤の保持性ならびにその発泡力を効果的に発揮せしめることができ、又密度が0.93以下及び軟化温度が85℃以下のものを使用することによりステレン系単量体の吸収が速やかに行われる結果直合により生成したポリスチレン樹脂が均一分散したものが得られる等の理由によるからである。

本発明方法では上記ポリエチレン樹脂粒子を発泡せしめるために架橋剤が使用される。かかる架橋剤としては、ジーテーブルバーオキサイド、エーブル・クミル・バーオキサイド、ジーグミル・バーオキサイド、α、α'-ビス(エーブルバーオキシ)・ヨージーイソブロイルベンゼン、2,5-ジーメチル-2,5-ジ(エーブルバーオキシ)・ヘキシル-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイル・バーオキシ)ヘキサン、エーブル・バーオキシ・イソブロビル・ガーボネット等を挙げることができる。これらの架橋剤は、少量のポリエチレン樹脂を溶解せしめると及ぶステレン系単量体の直合反応に支障を来たすことのない

ないが、溶解せしめた場合熱爆を発生せしめない及び耐油性、耐溶剤性に優れた長所を有する。一方ポリスチレン樹脂のみで構成された発泡ポリスチレン樹脂成形体は剛性に欠けているが、燃焼時に熱爆を発生し、又耐油性、耐溶剤性が悪い欠点がある。ところが、本発明方法により生成されたステレン樹脂を含有する発泡ポリエチレン樹脂成形体は、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂のそれぞれの長所を兼ね備えたものを得ることができる。ステレン系単量体の使用量が3.0重量%以下では剛性が弱く、又燃爆率の成形体を得ることができない。反対に1.00重量%を越えるとポリエチレン樹脂の本質が失われ、又熱爆を発生したり、耐油性、耐溶剤性が損われる所以ましくない。

ステレン系単量体は本発明方法において使用されるポリエチレン樹脂粒子に加えられると速やかに、前記ポリエチレン樹脂粒子中に吸収されるが、一度に全部加えるよりも徐々に加えた方が均一に分散吸収されるので好ましい。加える方法はポリ

ビニルアルコール、メチルセルローズ等の水溶性高分子物質、仮膜カルシウム、ビロ糊酸マグネシウム等の水に難溶性無機物質等の感消剤を水に0.01乃至5重量多分散せしめた水性媒質中にポリエチレン樹脂粒子を分散せしめた後、ステレン系单量体が添加する方法、等が採用される。

ステレン系单量体を吸収せしめたポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の添加・貯蔵に先立ち前記ステレン系单量体の直合及びポリエチレン樹脂の架橋が行われる。

ステレン系单量体を直合せしめるのに本発明方法では触媒を使用する。この触媒としては一般に触媒直合用触媒として使用されているものがそのまま使用されるが、その例を挙げると、ベンゾイル・ペーオキサイド、ラウロイル・ペーオキサイド、セーブチル・バーベンゾエート、セーブチル・バービバレート等の有機過酸化物、アゾビス・イソブチルニトリル、アゾビス・ジメチルバレニトリル等のアゾ化合物である。これらの触媒は单独に、又は2種以上併用してもよい。本発明

特開昭49-5473(4)
方法において使用するこれらの触媒は、ポリエチレン樹脂粒子中に吸収されるステレン系单量体に、または直合反応に支障の来たことのない溶剤に溶解せしめて用いられる。かゝる溶剤としては、トルエン、ベンゼン、1、2-ジクロロプロパン等を挙げることができる。

本発明方法において、発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得るために発泡剤が使用される。発泡剤はポリエチレン樹脂及びポリエチレン樹脂中で生成したポリスチレン樹脂を溶解しないかまたは僅かに膨潤させるだけの性質を持つたもので、その沸点がポリエチレン樹脂の軟化点より低いもので、常温常圧で気体状又は液体状のものが使用される。かゝる発泡剤としては、ロープロパン、ユーブタン、1-エトキサン、ローベンタン、1-エーベンタン、ローヘキサン、イソブタン、ネオベンタン、イソベンタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロベンタン等の環式脂肪族炭化水素類、及びメチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロフルオロブタン、

ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロメタン等のハログン化炭化水素類を挙げることができる。これらの発泡剤は単独に及び2種以上混合して用いることができる。

しかし、発泡剤の添加時期は、ステレン系单量体の直合およびポリエチレン樹脂の架橋終了後である。

本発明方法では、ステレン系单量体の直合およびポリエチレン樹脂の架橋後に発泡剤を添加することを特徴としている。即ち発泡剤の添加を架橋と直合との間に行うと、架橋温度は100℃以上での温度を必要とするため、このような温度条件下では発泡剤の圧力が高くなり高圧のオートクレーブを必要として経済的でない。またポリエチレン樹脂粒子が偏平状態となり、好適な発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得ることはできないが、本発明方法では、直合・架橋終了後に発泡剤を添加するため、架橋温度、更にはポリエチレン樹脂粒子の軟化点以下の、例えば40乃至60℃の温度下で

も充分に含浸せしめることができる。又、直合と発泡剤の添加とを別々に行うため、直合時に発泡剤による粘度低下を来たすことがないので、直合時間に掛時間を要することなく、又は直合体の生成もない。以上のことからステレン系单量体の使用量を30重量%以上にすることも可能となつたのである。

したがつて、ポリエチレン樹脂のみ、又は20重量%以下のステレン系单量体の使用量で得られたポリスチレン樹脂を含有するポリエチレン樹脂で形成された発泡ポリエチレン樹脂成形体は、剛性の少い非常に柔軟性に富むため直角物の包装成形は既製材料の使用に供することができなかつたのであるが、本発明方法によつて得られた成形体は剛性に富むため直角物の包装成形は既製材料に使用することができるるのである。

更にポリスチレン樹脂を含有しない架橋されたポリエチレン樹脂に発泡剤を含浸せしめるには高温または長時間を要するが、本発明方法の如きを用いた架橋されたポリエチレン樹脂粒子にはポリスチ

レン樹脂の含有量が多いため、低温でしかも短時間に発泡剤の含浸を行うことができる。したがって、耐圧容器を必要とせず、粒子の形状が偏平状態になることもない。

本発明方法によって得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子は、発泡剤の貯蔵安定性及び成形性の優れたポリスチレン樹脂を多量に含有すると共にポリエチレン樹脂自体も架橋されているため、発泡剤の散逸を極少にすることができる。一定期間放置後も高倍率に発泡することができるので、廉価な発泡成形体を得ることができる。

更に本発明方法では、触媒剤、着色剤、省電防止剤等を更に加えることができる。

本発明方法は上述したように種々の作用効果を有するものであるが以下実施例により更に具体的に説明する。

実施例1

内容積5.6Lのオートクレーブに純水2.000kg及び触消剤としてピロリン酸マグネシウム0.1kg、ドデシルベンゼンスルフォ酸ソーダ0.4kgを加

わった。

この粒子を24時間、15℃の温液に保つた室内で充分に熟成させた後、水蒸気にて、水蒸気圧0.4kgの圧力下で1分30秒加熱した結果、5.5kgに発泡した予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子の中心部を切断して内部の気泡状態を観察したところ、1m³中に占める気泡数は8.0乃至10.0個で、中心部も均一であった。このことから、粒子の中心部まで発泡剤が均一に含浸されていることが確認できた。

この予備発泡粒子を常温で6時間放置した後、3.0×3.0×7.5cmの大きさの型窓内に充填し、水蒸気には0.8kgの圧力下で1分20秒加熱した後、2分間冷却して型を開放して板状の成形体を取り出した。得られた成形体は各粒子が完全に離層した比重0.018で、剛性のある発泡ポリエチレン樹脂成形体であった。

得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子を7日、15日、30日放置した後の発泡倍率を測定したところ、夫々4.5、6.0、30倍の予備発泡倍率

えて水性媒質とし、次にこれにH.I.液が0.5、密度0.920及び軟化温度83℃のポリエチレン樹脂粒子（商品名ミラソン△OB-3.0L、三井ボリケミカル社製）1.000kgを懸濁せしめ、攪拌速度を520r.p.m.にあわせた。別に架橋剤としてジ・クミル・ペーオキサイド20gと直合用触媒としてベンゾイル・ペーオキサイド10g及びセーブチル・ペーベンゾエート1gとを1.000kgのステレン単量体（前記ポリエチレン樹脂粒子に対して100重量%に相当）に溶解させて単量体溶液となし、該溶液を前記水性媒質中に徐々に滴下してポリエチレン樹脂粒子に吸収させながら85℃の温度に6時間維持して直合を行い、その後140℃の温度に昇温し3時間熟成攪拌した後冷却する。容器内温度が60℃になつた時点で300gのロープタンを注入し、4時間攪拌熟成した後冷却して取出し、成を加えて触消剤を分散した。

かくして得られた粒子中にはロープタンが0.2kg重量多含まれていて形状も原形を保つたもので

を示し、これまでにない良好な発泡剤の保持性を示すことが認められた。

実施例2

実施例1において、ポリエチレン樹脂粒子の使用量を1.500kg、ジクミルペーオキサイド量を30gに、ベンゾイルペーオキサイド量を5g、セーブチル・ペーベンゾエート量を0.5g、ステレン単量体量を500g（ポリエチレン樹脂粒子に対して約3.3重量%に相当）に代えて直合時間を3時間にして以外全て実施例1と同一の条件で行つた。ロープタンの含有量は8.51重量%であった。

得られた粒子を実施例1の方法で予備発泡させたところ、60℃に発泡した予備発泡粒子が得られた。この粒子の気泡数は1m³中で8.0～8.0個であった。この粒子を成形した結果、比直0.025で、剛性の優めて優れた成形体が得られた。7日、15日、30日経過後の発泡倍率は、3.5、3.2、2.7倍であった。

上記で得られた成形体を燃焼したところ、無煙

の極めて少いものであった。

実施例3

実施例1におけるポリエチレン樹脂粒子として、M₁値が8、密度が0.919、軟化温度が83℃のポリエチレン樹脂粒子（商品名ノベテックL-M-400 三液化成製）を使用した以外全て実施例1と同様条件で行った。

得られた粒子は、ローブタンを0.12重量%含有しており、予備発泡倍率5.2倍、得られた成形体は0.018の比重を有する、外観・触感共に優れたものであった。また予備発泡粒子の気泡数は1g中に60～100個を占める微細均一なものであった。

この発泡性ポリエチレン樹脂粒子を7日、15日、30日放置した後の発泡倍率は天々4.7、4.1、3.6倍であった。

実施例4

実施例3におけるポリエチレン樹脂粒子の使用量を1200gに、ジクミルバーオキサイド量を24gに、ベンゾイルバーオキサイド量を8g、

（後化成製）に代えた以外、実施例3と全く同様に重合・架橋ならびに発泡剤の合浸を行った。

得られた粒子中にはローブタンが0.1重量%含まれていて形状も原形を保っているにもかかわらず、24時間熟成後の予備発泡倍率は2.0倍のものしか得られなかつた。その10日後の発泡倍率も1.0で、このようにM₁値がある程度高いものは高発泡倍率に発泡するものが得られないこと、及び発泡剤の保持力も弱いことを示している。

比較例2

実施例4において使用したポリエチレン樹脂粒子を、M₁値が0.3、密度0.935のポリエチレン樹脂粒子（商品名ユカロンE-0-60A 三液油化製）に代えた以外、実施例4と全く同様に重合・架橋ならびに発泡剤の合浸を行つた。

得られた粒子中にはローブタンが0.5重量%含まれていて形状も原形を保っているにも拘らず、水蒸気で加熱しても全く発泡しなかつた。

比較例3

実施例1において使用したポリエチレン樹脂粒

子を、特開昭49-5473(6)、
トープナル・バーベンゾエート量を0.8gに、ス
チレン単量体の使用量を800g（ポリエチレン
樹脂粒子に対して約6.7重量%に相当）に代えた
以外実施例1と全く同一の条件で、重合・架橋・
合浸を行つた。

得られた粒子は、ローブタンを0.02重量%含
有していて、予備発泡倍率4.8倍に発泡する発泡
性ポリエチレン樹脂粒子であった。この予備発泡
粒子の気泡数は1g中60～80個で、この予備
発泡粒子を使用して成形した場合、外観・触感共
に優れた比重0.020の発泡ポリエチレン成形体
が得られた。

得られた発泡性ポリエチレン樹脂粒子の7日、
15日、30日経過後の発泡倍率は、天々4.2、
3.5、3.1倍で、発泡剤の保持性、成形性の優
れて優れたものであった。

比較例1

実施例3において使用したポリエチレン樹脂粒
子を、M₁値が2.2、密度0.919のポリエチ
レン樹脂粒子（商品名ノベテックL-M-420 三

後化成製）に代えた以外、実施例3と全く同様に
重合・架橋ならびに発泡剤の合浸を行つた。

得られた粒子中にはローブタンが0.1重量%含
まれていて形状も原形を保っているにもかかわらず、
24時間熟成後の予備発泡では1.5倍のものしか
得られなかつた。

出願人 横水化成品工業株式会社

代表者 福本正雄

5. 前記以外の発明者

特開 昭49- 5473(7)

(1) 発明者

イバライケンタ シマムソウ クニヨウモヘン
住所 滋賀県大津市守山町下辺見 1336番地

氏名 北森義郎